# Über die Einwirkung von Cyan auf aromatische Amine.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

**Universität Rostock**

vorgelegt von

**Wilhelm Meves**

aus Zwickau in Sachsen.

**Dresden 1899.**
Lehmannsche Buchdruckerei.

# Über die Einwirkung von Cyan auf aromatische Amine.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

**Universität Rostock**

vorgelegt von

**Wilhelm Meves**

aus Zwickau in Sachsen.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

**Dresden 1899.**
Lehmannsche Buchdruckerei.

*Referent:*

*Herr Privatdocent* ***Dr. R. Stoermer.***

Cyan lagert sich an eine grosse Zahl aromatischer Amine direkt an. Die entstehenden Additionsprodukte sind wiederholt untersucht und beschrieben worden, doch ist es bei der Grösse des bearbeiteten Gebietes und bei dem nur allmählich wachsenden Umfange, in dem die einzelnen Amine selbst bekannter wurden und in reinerem Zustande zur Verfügung standen, natürlich, dass der Einzelne stets nur verhältnismässig wenig Beiträge liefern konnte und sich die Veröffentlichungen auf eine lange Reihe von Jahren erstrecken.

Die ersten Untersuchungen über die Einwirkung von Cyan auf Amine wurden von *A. W. Hofmann* ausgeführt und im Jahre 1848 veröffentlicht [1]). Hofmann stellte fest, dass sich Cyangas direkt zu Anilin, Toluidin und Cumidin addiert und untersuchte die entstehenden Produkte, die er als Cyananilin, Cyantoluidin und Cyancumidin bezeichnete. Die Versuche wurden erst im Jahre 1870 von Hofmann und seinen Schülern wieder aufgenommen. Jetzt gelang es Hofmann auch, das bei der Einwirkung von Cyan auf Anilin entstehende Nebenprodukt als Guanidinderivat zu erkennen [2]) und aus dem Diphenylguanidin und dem Triphenylguanidin analoge Additionsprodukte herzustellen [3]). Ebenfalls auf Hofmanns Anregung wurde die Untersuchung Wittensteins über Cyanbenzidin ausgeführt [4]), welcher die Darstellung des Cyanbenzylamins durch

[1]) Ann. 66, 129; 73, 180.
[2]) B. 3, 763.
[3]) B. 3, 763; R. Soc. Proc. XI, 275; Monatsber. d. Berl. Akad. 1870, 171
[4]) B. 3, 723.

Strakosch folgte[1]). Gleichzeitig mit diesen Forschungen wurden von P. Griess Untersuchungen über die Einwirkung von Cyan auf Amidosäuren und zwar zunächst auf Anthranilsäure angestellt[2]). Fortgesetzt wurden die Versuche von demselben Forscher im Jahre 1878[3]).

Bei dem Vorhandensein derartig reichhaltiger Ergebnisse ist es natürlich, dass E. Fischer bei seinen eingehenden Untersuchungen über das Phenylhydrazin auch das Verhalten dieses Körpers gegen Cyan in den Kreis seiner Betrachtungen zog und so zu dem Cyanphenylhydrazin[4]) gelangte, welchem später zum Unterschiede von dem inzwischen aufgefundenen Monocyanphenylhydrazin der Name Dicyanphenylhydrazin gegeben wurde. Seine nur vorläufigen Untersuchungen wurden später von Bladin ergänzt und erweitert. Insbesondere gelang es diesem, die Konstitution des Dicyanphenylhydrazins mit grosser Wahrscheinlichkeit festzustellen[5]). Bladin stellte auch das dem Dicyanphenylhydrazin homologe Dicyan-p-Tolylhydrazin[6]) her und untersuchte endlich die Einwirkung von Cyan auf o-Diamine[7]).

Eine Reihe von neuen Gesichtspunkten war durch die verschiedenen Arbeiten geschaffen worden, so dass nun verschiedene frühere Untersuchungen zu einer erneuten, erweiternden Bearbeitung einluden. Solche die Anschauungen über die Cyanamine vertiefende und erweiternde Arbeiten sind die von Senf über Cyananilin, Cyanxylidin und Cyanphenylhydrazin[8]),

[1]) B. 5, 692.
[2]) B. 2, 415; Zeitschr. f. Chemie [n. F.] III. 533; IV. 389.
[3]) B. 11, 1085
[4]) Ann. 190, 138.
[5]) B. 18, 1544.
[6]) B. 22, 3116.
[7]) B. 18, 666.
[8]) J. pr. 35, 529.

von Bladin, über das Cyan-o- und p-Toluidin[1]), von Tiemann[2]) und Zinkeisen[3]) über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyananilin und seine Homologen, von Vorländer[4]) über Cyananilin, Cyantoluidin und Cyanbenzylamin als Amidine und endlich von Bamberger und de Guyter über die Konstitution von Cyanphenylhydrazin und Dicyanphenylhydrazin[5]).

Auf Rat von Herrn Professor von Meyer nahm ich die Untersuchungen über die Einwirkung von Cyan auf Amine wiederum auf, denn einesteils laden die Cyanamine noch in vielen Beziehungen zu einer weiteren Charakterisierung ein, und andernteils sind im Laufe der letzten Jahre eine grössere Anzahl von früher weniger bekannten Aminen näher untersucht und insbesondere auf Grund ihrer Verwertbarkeit in der Technik nach besseren Methoden dargestellt worden und stehen in reicherem Maasse zur Verfügung.

Ich war daher von dem Bestreben geleitet, sowohl durch Untersuchung einzelner schon bekannter, als auch durch Herstellung einiger bis jetzt noch nicht beschriebener Cyanamine das Gesamtgebiet zu fördern und zu allgemeinen Gesichtspunkten zu gelangen.

---

[1]) B. 17, Ref. 47.
[2]) B. 22, 1936.
[3]) B. 22, 2946.
[4]) B. 24, 804.
[5]) B. 26, 2394 und 2981.

# Allgemeines über die Anordnung der Versuche.

Das Cyan liess ich — wie es seit Hofmann fast immer geschehen ist — direkt in gasförmigem Zustande auf die alkoholische Lösung des betreffenden Amins einwirken. Das Entwickeln des Gases geschah nach der schon von Hofmann und von Senf ausschliesslich angewandten Methode mit Cyanquecksilber, denn der Vorschlag von Jacquemin[1]), das Cyan aus Cyankalium mit Hilfe von Kupfervitriol zu entwickeln, ist mit ziemlich grossen Verlusten an Cyan verbunden und eignet sich besonders dann nicht gut, wenn man während einer langen Zeit oft gelegentlich kleine Mengen Cyan braucht. Hier ist die Methode der Entwicklung aus Cyanquecksilber ganz vorzüglich geeignet. Als wesentlich erwies es sich dabei, das Cyan durch Wasser zu waschen, da sonst Polymerisationsprodukte in die Aminlösung gelangen und dieselbe verunreinigen. Das im Entwicklungsrohr zurückbleibende Paracyan wurde stets einer neuen Beschickung zugemischt und so allmählich mit in Cyan übergeführt.

Das Cyan wird von den alkoholischen Lösungen meist so stark absorbiert, dass man nicht befürchten muss, dass viel Cyan entweicht. Dennoch wurde versucht, jeden Verlust dadurch zu vermeiden, dass ein zweites Absorptionsgefäss

[1]) B. 18. Ref. 321. Compt. rend. 100, 1005, 1006.

hinter das erste geschaltet wurde; diese Maassregel erwies sich aber wegen des leichten Zurücksteigens der zweiten Lösung als unzweckmässig.

Die untersuchten Amine wurden fast durchgängig in alkoholischer Lösung der Einwirkung des Cyangases ausgesetzt. Die Lösungen wurden, um die Ausscheidung der meist in verdünntem Alkohol schwerlöslichen Cyanadditionsprodukte zu befördern, meist mit Wasser verdünnt [1]). Auf die Reaktion selbst ist das ohne merklichen Einfluss und wirkt nur auf die Ausbeute an festem Cyanamin fördernd ein.

---

[1]) Nach dem Vorschlag von Senf. J. pr. 35, 529.

# Versuche mit den einzelnen Aminen.

## Einwirkung von Cyan auf Anilin.

Aus Hofmanns Arbeiten über das Cyananilin[1]) geht folgendes hervor: Cyan wirkt sowohl auf Anilin direkt, als auch auf die alkoholische Lösung desselben unter Bildung zweier Produkte ein, von denen das eine sich als das normale Additionsprodukt:

$$(C_6H_5NH_2)_2\ (CN)_2$$

erwies und demgemäss als Cyananilin bezeichnet wurde. Das andere wurde erst später [2]) als Cyantriphenylguanidin erkannt und als folgender Formel entsprechend zusammengesetzt gefunden:

$$CN_3H_2(C_6H_5)_3\ (CN)_2.$$

### Das Cyananilin.

Hofmann selbst hat das Cyananilin besonders durch Darstellung von Salzen und durch Untersuchung des Verhaltens gegen Alkalien und Säuren charakterisiert.

Die Salze sind im allgemeinen in Wasser leicht löslich. Gegen Alkalien ist das Cyananilin beständig, nicht aber gegen Säuren. Verdünnte Säuren liefern Ammoniak, Anilin, Oxamid,

[1]) Ann. 66, 129. [2]) B. 3, 463.

und Oxanilid. Mit konzentrierter Schwefelsäure entstehen Kohlensäure, Kohlenoxyd, schweflige Säure, Ammoniak und Sulfanilsäure. Man sieht daraus, dass Säuren im allgemeinen auf Herstellung der einfacheren Basen Anilin und Ammoniak und Bildung von Oxalsäure hinwirken. Die Zwischenprodukte dieser Reaktion sind je nach den Versuchsbedingungen in mehr oder weniger guter Ausbeute erhältlich. Senf [1]) erhielt Oxanilid auch mit salpetriger Säure in verdünnt essigsaurer Lösung neben Dinitrophenol.

## Die Konstitution des Cyananilins.

Die Frage nach der Konstitution des Cyananilins war von Hofmann noch nicht berührt worden. Senf [2]) beantwortete sie durch Darstellung des Cyananilins aus Anilin und dem von Pinner aufgefundenen Oximidoäther [3]). Diese Bildung verläuft augenscheinlich nach der Gleichung:

$$\begin{array}{ccccccc} C_6H_5NH_2 & & C_2H_5OCNH & & C_6H_5NH - C = NH & & C_2H_5OH \\ & + & | & = & | & + & \\ C_6H_5NH_2 & & C_2H_5OCNH & & C_6H_5NH - C = NH & & C_2H_5OH \end{array}$$

Es war von vornherein wahrscheinlich, dass Oximidoäther in dieser Weise wirken würde, denn auch er enthält ja die charakteristische Atomgruppe des Cyans:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; /\!\!/ \\ C - N \\ C - N \\ \quad\;\; \backslash\!\!\backslash \end{array}$$

und zwar sehr locker gebunden. Wenn man das in Rücksicht zieht, ist die Beweisführung Senfs noch keine so unumstössliche, dass es nicht erwünscht erschiene, über die Konstitution und

---

[1]) J. pr. 35, 513.

[2]) ebenda.

[3]) B. 11, 1481.

das Verhalten des Cyananilins noch einige Untersuchungen anzustellen. Insbesondere wurden Versuche gemacht, die Anwesenheit der in der Senfschen Formel angenommenen Imidgruppen nachzuweisen. Zunächst wurde die Einwirkung von Säureresten, wie sie Acetylchlorid und Benzoylchlorid enthalten, untersucht. Ich hoffte dabei, Derivate der Anilide zu erhalten, die geeignet wären, die chemische Natur des Cyananilins näher aufzuklären.

### Einwirkung von Acetylchlorid auf Cyananilin.

Auch Senf hatte schon versucht, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid anilid-artige Körper zu erhalten, war aber zu keinem befriedigenden Ergebnis gelangt und hatte nur Produkte erhalten, die „zur Untersuchung nicht einluden".

Bei einer erneuten Vornahme der Versuche wurde an Stelle von Essigsäureanhydrid Acetylchlorid angewendet und folgende Versuchsanordnung getroffen:

Cyananilin wurde in Pyridin gelöst und vorsichtig unter Rühren Acetylchlorid zugetropft. Die vorher schwach gelb gefärbte Lösung wurde sofort tief dunkelviolett und das Ende der Reaktion durch heftiges Zischen und Knacken beim Eintragen von neuem Acetylchlorid gekennzeichnet. (Wenigstens erwies sich bei verschiedenen Versuchen ein weiteres Zugeben von Acetylchlorid schädlich, denn die violette Färbung wurde dadurch allmählich in ein dunkles Braun verwandelt und das entstehende Produkt nahm eine harzige Beschaffenheit an.) Die violette Lösung wurde in Wasser gegossen, wobei sich ein violetter flockiger Niederschlag bildete. Dieser wurde abfiltriert und in Äther gelöst. Meist blieb ein Teil unlöslich. Dieser bestand, wie aus dem voraussichtlichen Reaktionsverlauf (unter Abspaltung von Chlorwasserstoff) zu schliessen war, aus einem chlorwasserstoffsauren Salz des entstandenen Körpers. That-

sächlich ging er auf Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak sofort in die ätherische Lösung über. Diese war schön violettrot gefärbt und wurde, nachdem sie abgehoben war, filtriert und verdunsten gelassen. Die in Krusten abgeschiedene Verbindung wurde durch Umkristallisieren aus 95 prozentigem Alkohol gereinigt.

Sie ist sehr leicht zersetzlich, wenigstens in Lösungen und in nicht ganz reinem Zustande. Aus demselben Grunde konnten zu ihrer Darstellung stets nur kleine Ansätze gemacht werden. Wurde mit grösseren Mengen als ungefähr 1 g Cyananilin gearbeitet, so misslang die Darstellung wiederholt. Die kristallisierte Verbindung ist haltbarer; doch auch hier waren nach ungefähr einem halben Jahr die vorher schön violetten Kristalle dunkler geworden. Vielleicht erklärt es sich aus dieser Zersetzlichkeit, dass es schwer war, die Analysen zu guter Übereinstimmung zu bringen.

Die Verbindung hat basischen Charakter und bildet mit Säuren Salze. Der Schmelzpunkt liegt bei 205—207°. In absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, Aceton, Pyridin ist sie leichtlöslich, schwerer in verdünntem Alkohol und gar nicht in Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich zunächst mit violetter Farbe; dieselbe geht beim Erwärmen in Braun und schliesslich in ein lichtes Gelb über, und in der Lösung kann man durch Neutralisieren mit Natronlauge, Eindampfen und Kakodylreaktion das Vorhandensein von Essigsäure nachweisen.

Die Substanz wurde analisiert und ergab hierbei folgende Werte:

Stickstoffbestimmung:

0,1004 g ergaben bei 745 mm Barometerstand und 13° Temperatur 18,8 ccm Stickstoff, entsprechend 21,65 % N.

Verbrennung:

1. 0,1393 g ergaben 0,3355 g Kohlensäure und 0,0752 g Wasser, entsprechend 69,61 % C und 5,93 % H.

2. 0,1172 g ergaben 0,3003 g Kohlensäure und 0,0636 g Wasser, entsprechend 69,88 % C und 6,03 % H.

Diese Werte stimmen auf keine einfachere Formel, sondern nur auf die etwas komplizierte Zusammensetzung:

$$C_{30}H_{30}N_8O,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt:

| | Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| | | I. | II. |
| C: | 69,49 | 69,61 | 69,88 |
| H: | 5,79 | 5,93 | 6,03 |
| N: | 21,62 | 21,65. | |

Aus den Analysen ergiebt sich, dass das Acetylchlorid auf Cyananilin nicht unter Bildung einer einfachen Acetylverbindung reagiert, sondern dass an der Reaktion ein zweites Molekül Cyananilin unter Bildung einer komplizierteren Verbindung teilnimmt. Vielleicht verläuft der Vorgang in zwei Phasen:

I. $C_{14}H_{14}N_4 + CH_3COCl = C_{14}H_{13}N_4(CO\text{-}CH_3) + HCl,$

Cyananilin und Acetylchlorid wirken aufeinander unter Bildung einer Acetylverbindung und Austritt von Chlorwasserstoff ein.

II. $C_{14}H_{13}N_4(COCH_3) + C_{14}H_{14}N_4 = C_{30}H_{30}N_8O.$

Die entstandene Acetylverbindung reagiert mit neuem Cyananilin unter Bildung eines komplizierten Additionsproduktes.

Die Konstitution der Verbindung aufzuklären, dürfte sehr schwierig sein, und man kann sie demgemäss nur als Acetylderivat des Cyananilins bezeichnen.

Untersuchung des chlorwasserstoffsauren Salzes.

Dasselbe wurde durch Eintropfenlassen von Salzsäure in die ätherische Lösung des freien Acetylkörpers erhalten. Es fiel als dunkler amorpher Niederschlag aus, der schwachen Kupferglanz besass. Es wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und analysiert.

Chlorbestimmung:

Das Salz wurde längere Zeit mit Ammoniak digeriert, die entstandene Lösung von Chlorammon angesäuert und das Chlor wie üblich bestimmt.

0,1382 g ergaben 0,0659 g Chlorsilber, entsprechend 11,79 % Cl.

Dieser Wert stimmt nahezu auf die Zusammensetzung:

$C_{30}H_{38}N_8O$, 2 HCl.

Diese Formel würde 12,01 % Cl erfordern.

Das Acetylderivat ist also eine zweisäurige Base.

Wie erwähnt wurde, besitzt das chlorwasserstoffsaure Salz einen in amorphem Zustand zwar schwachen Kupferglanz, doch wurde es bei einem Versuche zufällig aus Eisessig in kleiner Menge in kristallinischer Form erhalten. Es besass dann einen ausgesprochen grünlichen Messingglanz wie viele Farbstoffe. Seine farbstoffartige Natur zeigt der Körper ausserdem in folgenden Eigenschaften:

Er besitzt sowohl ein starkes Färbevermögen für seine Lösungen, als auch — allerdings in schwächerem Maasse — für die Faser. Dieses Färbevermögen wird natürlich stark durch die geringe Beständigkeit beeinträchtigt.

Durch Reduktion mit Eisenfeile in essigsaurer Lösung verschwindet die violette Farbe, während sie schon an der Luft wiedererscheint.

Weitere Versuche mit der eigentümlichen Verbindung konnten leider nicht angestellt werden, da sie, ebenso wie das Cyananilin, nicht in grösserer Menge und besserer Ausbeute erhältlich war.

### Einwirkung von Benzoylchlorid auf Cyananilin.

Das eigentümliche und von der vorher gemachten Annahme abweichende Resultat der Einwirkung von Acetylchlorid rief natürlicher Weise den Gedanken hervor, zu untersuchen, wie sich das Benzoylchlorid unter gleichen Bedingungen gegen Cyananilin verhält. Es wurde daher wie beim Versuch mit Acetylchlorid das Cyananilin in Pyridin gelöst, Benzoylchlorid zutropfen gelassen und das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt. Es durfte auf 1 g Cyananilin nur 1 g Benzoylchlorid verwendet werden, sonst fiel mit Wasser ein schmieriges und schwer zu reinigendes Produkt aus. Die Ausbeute war stets eine sehr schlechte, doch gelang es nicht, sie zu verbessern; insbesondere wurde in der Wärme und in der Kälte gearbeitet, und der Verlauf der Reaktion durch Kondensationsmittel zu beeinflussen gesucht, doch erwiesen sich diese Abänderungen teils als zwecklos, teils wurde durch sie ein unreines, schon zersetztes Produkt erhalten. Das mit Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, getrocknet und ihm durch Äther der neu entstandene Körper entzogen, während unverändertes Cyananilin zurückblieb. Durch Verdunstenlassen der roten ätherischen Lösung wurde die Verbindung in Kristallkrusten abgeschieden erhalten. Sie wurde durch nochmaliges Behandeln mit Äther von den letzten Spuren Cyananilin getrennt und schliesslich aus 95 prozentigem Alkohol umkristallisiert.

Die ganz reine Verbindung bildet ausserordentlich feine rote Nadeln, die auf den Kristallflächen schwach grünlichen

Glanz zeigen und die Neigung haben, ausserordentlich leichte filzige Massen zu bilden.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

Stickstoffbestimmung:

1. 0,1593 g ergaben bei 758 mm Barometerstand und 12° Temp. 23,1 ccm Stickstoff, entsprechend 17,17 % N.

2. 0,1541 g ergaben bei 763 mm Barometerstand und 12° Temp. 23,0 ccm Stickstoff entsprechend 17,77 % N.

Verbrennung:

0,1921 g ergaben 0,5493 g Kohlensäure und 0,0959 g Wasser entsprechend 77,99 % C und 5,54 % H.

Die Analysen zeigen, dass es sich hier um eine sauerstofffreie Verbindung — wahrscheinlich von der Zusammensetzung $C_{21}H_{16}N_4$ — handelt. Die Übereinstimmung der aus der Formel berechneten und der analytisch gefundenen Werte zeigt folgende Zusammenstellung:

| | Theorie: | Analysen: | |
|---|---|---|---|
| C | 77,77 | 77,99 | |
| H | 4,94 | 5,54 | |
| N | 17,29 | 17,17 | 17,77. |

Die Reaktion verläuft demnach beim Benzoylchlorid wesentlich anders als beim Acetylchlorid. Man kann auch hier zur besseren Veranschaulichung des Vorganges die Annahme machen, dass er in zwei Phasen verläuft:

I. Cyananilin bildet mit Benzoylchlorid unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ein Benzoylcyananilin:

$$C_{14}H_{14}N_4 + C_6H_5COCl = C_{14}H_{13}N_4 - (COC_6H_5) + HCl.$$

II. Es findet in dem Benzoylcyananilin eine innere Kondensation statt:

$$C_{14}H_{13}N_4(COC_6H_5) = C_{14}H_{11}N_4 - C - C_6H_5 + H_2O.$$

Die Eigenschaften der Verbindung sind folgende:

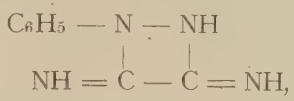
Sie löst sich in Äther, Benzol, Eisessig, Pyridin, Aceton leicht, etwas schwerer in Alkohol, aus dem sie sich umkristallisieren lässt, und ist unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 192—193°. Mineralsäuren zersetzen sie unter Bildung einer schmierigen Masse. (Hierin liegt gewissermassen eine Erklärung dafür, dass bei Herstellung der Verbindung stets nur eine gewisse Ausbeute an rotem Produkt erhalten wird, während ein geringer Überschuss an Benzoylchlorid Zersetzung bewirkt. Die bei der Reaktion abgespaltene Salzsäure bleibt, solange sie nicht gegenüber den anderen Produkten in grösserem Überschuss auftritt, unschädlich; sobald sie aber einen gewissen Prozentsatz übersteigt, zersetzt sie das Benzoylderivat in der angedeuteten Weise). Auch diese Verbindung hat Farbstoffcharakter, was sich aus dem Färbevermögen, dem metallischen Glanz auf den Kristallflächen und dem Vorhandensein einer Leukoverbindung ergiebt.

Auch in diesem Falle lässt sich die Frage nach der Konstitution nicht beantworten, und es kann höchstens auf Grund der Eigenschaften des Produktes auf diese oder jene Zusammensetzung mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit geschlossen werden.

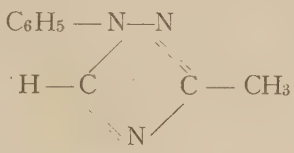
Der Versuch mit Benzoylchlorid erhält noch einiges besondere Interesse durch eine ähnliche Untersuchung von Bladin [1]), welche zugleich geeignet ist, einen Fingerzeig auf die Konstitution der Benzoylverbindung zu geben. Bladin liess nämlich auf das von Fischer [2]) gefundene Dicyanphenylhydrazin Essigsäureanhydrid einwirken und erhielt bei dieser Gelegenheit zunächst eine Acetylverbindung, die sich aber sofort weiter unter Wasserabspaltung in eine Anhydroverbindung umsetzte,

[1]) B. 18, 1544
[2]) Ann. 190, 138.

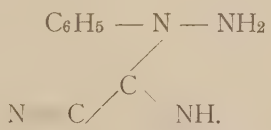
also ganz ähnliche Erscheinungen zeigte, wie die aus Benzoylchlorid und Cyananilin gewonnene Verbindung. Das Dicyanphenylhydrazin Fischers besitzt nun jedenfalls nicht die von Fischer aus der Konstitution des analogen Cyananilins gefolgerte, aber von ihm selbst als zweifelhaft anerkannte Formel:



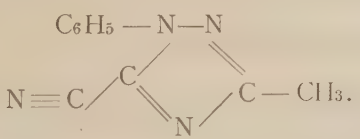
sondern die von Bladin aus der Umwandelbarkeit des Dicyanphenylhydrazins in Phenylmethyltriazol:



gefolgerte Konstitution:

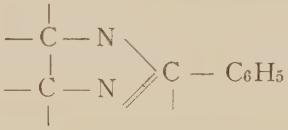


Die Zwischenstufe bei dieser durch Essigsäureanhydrid und nachherige Behandlung mit alkoholischem Kali vom Dicyanphenylhydrazin zum Phenylmethyltriazol bewirkten Umwandlung ist die oben erwähnte Acetyl-Anhydroverbindung, und dieser kommt die Formel zu:



Unter der Voraussetzung, dass beim Benzoylderivat des Cyananilins ähnliche Verhältnisse obwalten, kommt man zu folgendem Gedanken: Die Bildung der Anhydroverbindung

erfolgt höchstwahrscheinlich ebenfalls unter Ringbildung; auch die plötzlich auftretende Farbstoffnatur weist darauf hin. Nun ist es doch ziemlich unwahrscheinlich, dass das Karboxylkohlenstoffatom des Benzoesäurerestes $C_6H_5 - C\overset{/}{=}O$ mit allen drei Affinitäten an verschiedenen Atomen Bindung sucht, man muss daher annehmen, dass ein Atom im Cyananilin zwei verfügbare Wasserstoffatome enthält, dass also die in der Senfschen Formel des Cyananilins angenommenen Imidgruppen zum Teil durch Amidgruppen zu ersetzen sind. Es würde sich dann die Anhydroverbindung vielleicht den Imidazolderivaten nähern und die ringförmige Atomgruppierung:



aufweisen. Es sind das zwar Überlegungen, die sehr hypothetischer Natur sind, aber doch die Möglichkeit bieten wenigstens in gewisser Weise einen Hinweis auf die sonst nicht erklärbare Zusammensetzung des aus Benzoylchlorid und Cyananilin erhaltenen Körpers zu gewinnen. Gegen die Anwesenheit von Amidgruppen sprechen aber, wie im weiteren Verlaufe der Untersuchung gezeigt werden wird, eine ganze Reihe von Thatsachen.

Einen ähnlichen Zweck wie die Acetylierung und Benzoylierung verfolgten auch die folgenden Versuche mit Orthoameisenäther und mit Aldehyden.

### Einwirkung von Orthoameisenäther auf Cyananilin.

Orthoameisenäther ist nach Walther[1]) ziemlich leicht befähigt, beim Erwärmen mit primären aromatischen Aminen

[1]) J. pr. 53, 472, sowie 52, 429.

unter Bildung von Amidinderivaten, wie z. B. Methenyldiphenylamidin zu reagieren. Man kann daher diese Reaktion verwenden, um einen gewissen Anhalt für die An- oder Abwesenheit von Amidgruppen zu haben.

Cyananilin löst sich beim Erwärmen mit Orthoameisenäther zwar in demselben auf, wird aber auch nach längerem Kochen der Lösung gar nicht angegriffen und fällt beim Erkalten unverändert ohne eine Spur von Nebenprodukt wieder aus. Dieses Verhalten spricht also entschieden gegen das Vorhandensein von $NH_2$ – Gruppen.

### Einwirkung von Aldehyden auf Cyananilin.

In wässrigem Formaldehyd löste sich Cyananilin beim Erwärmen leicht mit bräunlicher Farbe. Auf Zusatz von Wasser fiel ein gelblich gefärbter flockiger Niederschlag aus, der aber durch harzige Produkte so verunreinigt war, dass eine Reinigung unmöglich war. Der gelblich-weisse Körper war entschieden kein Cyananilin mehr, denn der Schmelzpunkt lag $100^0$ niedriger, und ausserdem war er in den meisten Lösungsmitteln auch beim Erwärmen sehr schwer löslich.

Benzaldehyd wirkte direkt nicht ein, und auch bei Zusatz von Kondensationsmitteln wurde nur ein wenig verändertes Ausgangsprodukt erhalten.

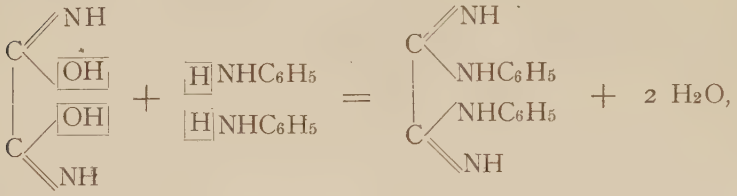
### Das Cyananilin als substituiertes Amidin der Oxalsäure.

Aus der Senfschen Formel des Cyananilins ergiebt sich, worauf besonders Tiemann [1]) und später Vorländer [2]) hingewiesen hat, dass das Cyananilin ein substituiertes Amidin der Oxalsäure ist.

[1]) B. 22, 1936.
[2]) B. 24, 804.

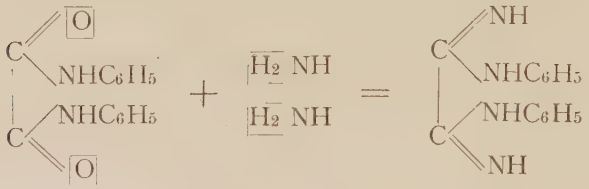
Es erschien interessant, das Cyananilin als Amidin auch durch die den Amidinen entsprechenden Bildungsweisen zu erhalten. Es kamen von derartigen Bildungsweisen zunächst die aus dem einfachen und dem substituierten Amid der Oxalsäure, dem Oxamid und dem Oxanilid, sowie aus dem Thiamid, dem Rubeanwasserstoff in Betracht.

Ich hoffte, dass Oxamid mit Anilin unter Wasserabspaltung nach folgender Gleichung:



Oxamid (tautomere Form) Cyananilin

und Oxanilid mit Ammoniak nach der Gleichung:

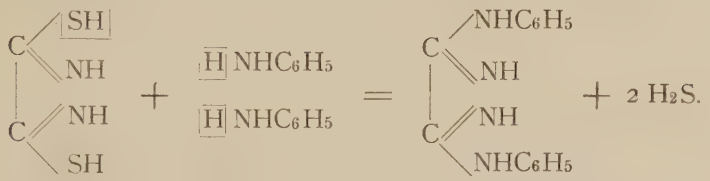


reagieren würde. Diese Hoffnung bestätigte sich nicht, denn weder Anilin und Oxamid, noch Oxanilid und Ammoniak gaben mit Kondensationsmitteln Cyananilin. Besseren Erfolg hatte der folgende Versuch mit Rubeanwasserstoff.

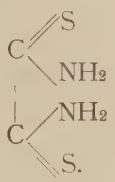
## Bildung von Cyananilin aus Anilin und Rubeanwasserstoff.

Ich ging bei diesen Versuchen von dem Gedanken aus, durch Entschweflung von Rubeanwasserstoff bei Gegenwart

von Anilin nach folgender Gleichung zum Cyananilin zu gelangen:



Die hier angegebene Formel des Rubeanwasserstoffes ist nicht die allgemein übliche. Dieselbe lautet vielmehr:



Hiernach würde allerdings ein Isomeres des Cyananilins entstehen, doch ist es nach Wollner[1]) wahrscheinlich, dass der Rubeanwasserstoff auch nach der zuerst angegebenen Formel reagiert.

Der Gedanke, auf dem oben angegebenen Wege das Cyananilin zu gewinnen, schien um so berechtigter, als Ephraim[2]) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Rubeanwasserstoff das Oxalendiamidoxim erhalten hatte, eine Verbindung, die gleichfalls mit dem Cyananilin in nahem Zusammenhang steht.

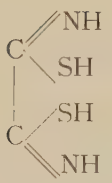
Der beabsichtigte Versuch war schon von Wollner[3]) bei seinen Arbeiten über den Rubeanwasserstoff gemacht worden, ohne dass allerdings — wie es scheint — auf das Cyananilin gefahndet worden wäre, er hatte aber zu Produkten geführt, die nur schwer zu reinigen waren. Ich nahm den Versuch

[1]) J. pr. 29, 129.
[2]) B. 22, 2306.
[3]) J. pr. 29, 129.

dennoch wieder auf, da es ja unterdessen gelungen war, das etwa entstandene Cyananilin auf Grund besserer Methoden zu erkennen. Besonders eignen sich hierzu die charakteristischen Rot- und Violettfärbungen mit Benzoyl- und Acetylchlorid in Pyridinlösung.

Es wurde folgendermassen gearbeitet: Anilin wurde mit einem Überschuss von Rubeanwasserstoff und Quecksilberoxyd in absolutem Alkohol $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade gekocht. Es fand hierbei thatsächlich Entschweflung statt, wie sich an dem Schwarzwerden des vorher gelben Quecksilberoxydes zeigte. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel verdunsten gelassen. Der erhaltene Rückstand wurde, um ihn von etwa vorhandenem Rubeanwasserstoff zu trennen, mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und die Lösung mit Ammoniak gefällt. Der flockige Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Zur Prüfung auf Cyananilin wurde er in Pyridin gelöst und je eine Probe mit Benzoylchlorid und mit Acetylchlorid versetzt. In der That traten die roten und violetten Färbungen auf, es war also zweifelsohne Cyananilin entstanden. Das wurde ausserdem durch den Schmelzpunkt der allerdings nicht ganz reinen Substanz bestätigt. Derselbe lag 205—210°. (Hofmann giebt für Cyananilin 210—220° an). Ausserdem wurden noch Proben des Produktes unter dem Mikroskop aus Alkohol kristallisirt. Die Kristalle zeigten ganz die für das Cyananilin charakteristische Abscheidungsweise in flachen Prismen oder Rauten.

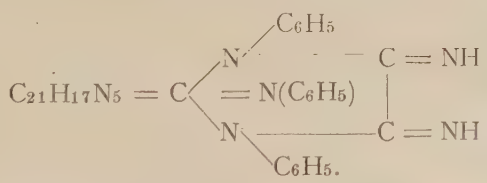
Das Resultat dieses Versuches ist entsprechend den schwankenden Ansichten über die Konstitution des Rubeanwasserstoffes weniger geeignet, einen neuen Beweis für die Zusammensetzung des Cyananilins zu geben, als vielmehr eine Bestätigung dafür, dass der Rubeanwasserstoff in der That sehr geneigt ist nach der Formel:



zu reagieren, wenn auch nicht soweit gegangen werden darf, ihm diese Zusammensetzung überhaupt zuzuschreiben. Jedenfalls ist diese neue Bildungsweise des Cyananilins wiederum ein Beweis dafür, dass es in der That als ein Amidin zu betrachten ist.

## Das Cyantriphenylguanidin.

Wie oben erwähnt wurde, wird das Cyantriphenylguanidin als Nebenprodukt bei der Darstellung des Cyananilins erhalten und ist als solches sowohl von Hofmann[1]) als auch später von Senf[2]) beschrieben worden, freilich von beiden zunächst ohne dass es möglich gewesen wäre, die Konstitution zu erkennen. Erst im Jahre 1870 gelang es Hofmann[3]) nachzuweisen, dass der Körper ein Guanidinderivat ist und zwar ein Cyantriphenylguanidin von der Zusammensetzung:



Die angegebene Konstitutionsformel ist noch nicht als absolut sicher hinzunehmen, da augenscheinlich auch Isomere dieses Körpers vorkommen. Ein solches Isomeres ist das von Hofmann durch Einwirkung von Cyan auf Triphenylguanidin

---

[1]) Ann. 66, 129.
[2]) J. pr. 35, 513.
[3]) B. 3, 763.

erhaltene Cyantriphenylguanidin, welches sich von dem aus Anilin gewonnen in folgenden wesentlichen Punkten unterscheidet:

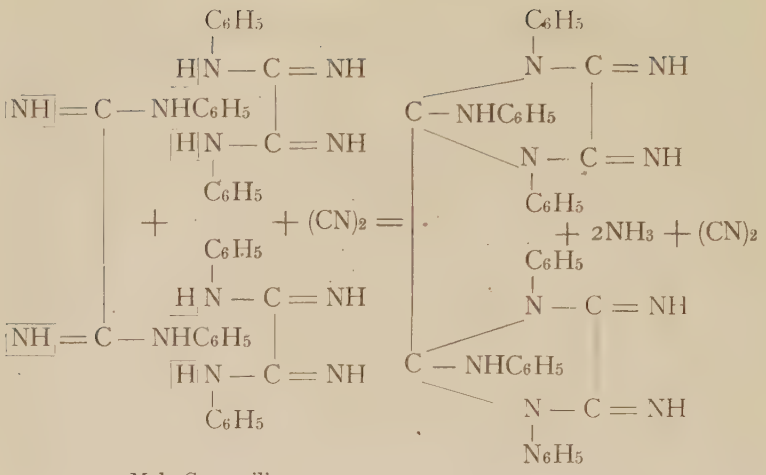
Das aus Triphenylguanidin erhaltene Produkt giebt mit Salzsäure nur vorübergehend ein Salz, welches sofort in Chlorammon und Oxalyltriphenylguanidin und im weiteren Verlauf in Anilin, Oxalsäure und Kohlensäure übergeht. Der aus Anilin erhaltene Körper hingegen giebt mit Salzsäure ein rotes, gut isolierbares Salz und bildet mit konzentrierter Salzsäure salzsaures Anilin, Ammoniak und Diphenylparabensäure, welche weiter in Ammoniak, Anilin, Oxalsäure und Kohlensäure zerfällt. Das Zwischenprodukt, die Diphenylparabensäure, liess sich durch längeres Erhitzen des Cyantriphenylguanidins mit verdünntem Alkohol erhalten[1]).

Hofmann macht über die relative Ausbeute an Cyananilin und Cyantriphenylguanidin nur sehr kurze Mitteilungen und sagt nur, dass man aus der mit Cyan gesättigten Anilinlösung zunächst viel Cyananilin und erst im weiteren Verlaufe mehr Cyantriphenylguanidin erhält. Ich war gezwungen, zu meinen Versuchen grössere Mengen Cyananilin herzustellen, und es kann mir, da das Guanidinderivat zunächst von geringerem Interesse war, hauptsächlich darauf an, eine möglichst gute Ausbeute an Cyananilin zu haben. Ich stellte daher verschiedene Versuche in dieser Richtung an. Zunächst liess ich Cyan in grossem Überschuss auf Anilin wirken, das heisst, ich liess Anilin in eine gesättigte Lösung von Cyan in absolutem Alkohol tropfen. Nach einiger Zeit schieden sich Kristalle von Cyananilin aus, während von dem Guanidin-

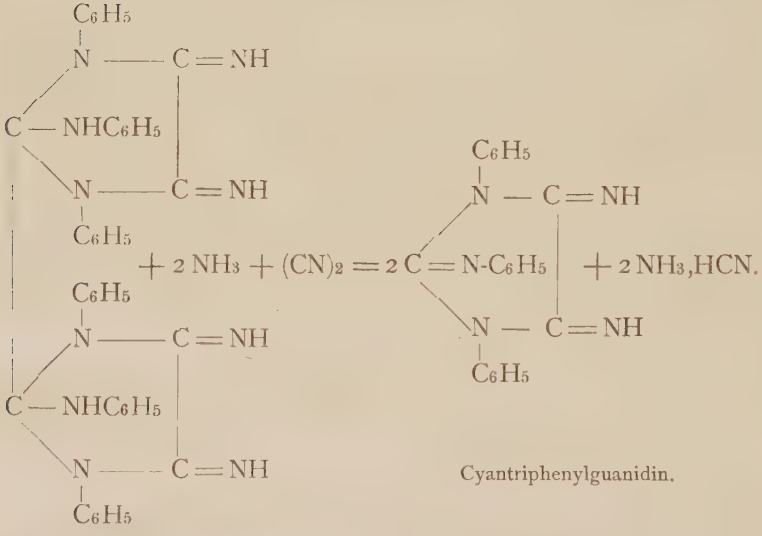
[1]) Ein näheres Eingehen auf die Hofmannschen Versuche machte sich nötig, da ihre Ergebnisse bei der Besprechung analoger Produkte in der vorliegenden Arbeit wiederholt zum Vergleich herangezogen werden müssen.

derivat verhältnismässig nur geringe Mengen entstanden, die natürlich in Lösung blieben und nicht ausfielen. Ausserdem entstanden noch schmierige Produkte, die sich nicht weiter untersuchen liessen. Die Ausbeute war zwar keine so gute, dass es sich empfohlen hätte, das Cyananilin auf diesem Wege darzustellen, aber es wurde durch den Versuch bewiesen, dass ein Überschuss von Cyan die Bildung von Cyananilin gegenüber der von Cyantriphenylguanidin befördert. Demgemäss leitete ich nun Cyan in ziemlich schnellem Strom und ziemlich lange durch die alkoholische Anilinlösung, und es gelang auf diese Weise in der That, dass Cyananilin in relativ guter Ausbeute zu erhalten, während Cyantriphenylguanidin nur in geringer Menge auftrat und so stark mit harzigen Nebenprodukten verunreinigt war, dass eine Gewinnung desselben unmöglich wurde. (Das Cyananilin selbst liess sich von diesen Produkten durch Ausziehen mit verdünnter Schwefelsäure ebensogut trennen, wie von dem reinen Cyantriphenylguanidin.)

Interessant schien es, festzustellen, ob vielleicht ein Zusammenhang zwischen der Bildung des Cyananilins und des Cyantriphenylguanidins besteht in der Weise, dass zunächst einer von beiden Körpern und aus diesem erst der andere entsteht. Die Bildung des Cyananilins ist ja leicht erklärlich, und eine blosse Vergleichung der Formeln der beiden Ausgangsmaterialien macht die Konstitution wahrscheinlich. Anders liegt es beim Cyantriphenylguanidin. Die Entstehung dieses Körpers aus Anilin und Cyan direkt ist schwer denkbar; leichter erklärlich wäre die Bildung des Guanidinderivates aus Cyananilin durch sekundäre Spaltung und Umlagerung. Ein derartiger Vorgang wäre folgendermassen zu denken: Zunächst findet Bildung von Cyananilin statt. Aus diesem entsteht durch Mitwirkung von Cyan Cyantriphenylguanidin vielleicht nach folgenden Gleichungen:



3 Mol. Cyananilin.



Cyantriphenylguanidin.

Cyan wirkt hierbei auf Bildung von Cyanammon hin und ist demnach bei diesem Prozess als Wasserstoff und Ammoniak entziehend zu denken. Thatsächlich treten bei der Darstellung des Cyananilins stets Cyanammon und Blausäure als Nebenprodukte auf. Wenn auch zunächst die vorstehenden Annahmen

zu etwas kompliziert aussehenden Folgerungen führen, so ist doch zu bedenken, dass man unter der sehr naheliegenden Voraussetzung, dass zuerst das einfachere Cyananilin entsteht, kaum mit wesentlich anderen Ausführungen zum Ziele kommen dürfte und auch der Gedanke an ein direktes Entstehen des Guanidinderivates zu recht willkürlichen und wenig einfachen Folgerungen führt. Die vorstehenden Überlegungen regten entschieden zu einer experimentellen Prüfung der Frage an; es wurde daher reines Cyananilin in Alkohol suspendiert und Cyan eingeleitet. Nach längerem Stehen hatte sich die mit Cyan gesättigte Lösung stark dunkelbräunlich gefärbt. Von dem Cyananilin war allerdings ein grosser Teil ungelöst geblieben. Die Lösung wurde filtriert, mit Wasser versetzt und so ein gelblich gefärbter Niederschlag erhalten. Leider war derselbe trotz wiederholter Versuche nur in derartig verharztem Zustande zu erhalten, dass es nicht gelang, die erfolgte Bildung von Cyantriphenylguanidin einwandfrei festzustellen.

## Einwirkung von Cyan auf o- und p-Toluidin.

Hofmann[1]) untersuchte ein noch nicht ganz reines Toluidin, fand aber, dass bei der Einwirkung von Cyan dieselben Erscheinungen zu beobachten waren, wie beim Anilin. Zu demselben Resultate kam Bladin[2]), welcher besonders die Paraverbindung näher untersuchte und bei ihrer Darstellung auch das dem Cyantriphenylguanidin analoge $\beta'$-Dicyan-tri-p-tolylguanidin erhielt.

Im Anschluss an diese Versuche schien es interessant, auch das Verhalten der Cyantoluidine gegen Acetyl- und Benzoyl-

[1]) Ann. 66, 129.
[2]) B. 17. Ref. 47.

chlorid zu untersuchen, um insbesondere nachzuweisen, ob die so oft beobachteten Verschiedenheiten von Ortho- und Paraverbindung vielleicht im Verhalten der beiden Cyanamine gegen Säurechloride zum Ausdruck kommen oder nicht.

### Einwirkung von Acetylchlorid auf Cyan-o- und p-Toluidin.

Es wurde ganz so gearbeitet wie beim Cyananilin, und sowohl bei der Ortho- wie bei der Paraverbindung in Aussehen und Verhalten ganz analoge Produkte erhalten wie beim Cyananilin, nur trat beim Umkristallisieren aus Alkohol noch leichter Zersetzung ein.

Analysiert wurde das Acetylderivat des Cyan-o-Toluidins und zwar wegen der Zersetzlichkeit der freien Base beim Umkristallisieren aus Alkohol das chlorwasserstoffsaure Salz. Dasselbe wurde aus der ätherischen Lösung der freien Verbindung durch Schütteln mit wässriger Salzsäure ausgefällt und hat ganz das Aussehen des chlorwasserstoffsauren Acetyl-Cyananilins.

Chlorbestimmung:

0,1585 g gaben 0,0680 g Ag Cl, entsprechend 10,61 % Cl.

Stickstoffbestimmung:

0,1016 g ergaben bei 750 mm Barometerstand und 18° Temp. 15,5 ccm Gas entsprechend 17,39 % N.

Zusammenstellung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Theorie: | N 17,31 % | Analyse: | N 17,39 % |
| | Cl 10,97 % | | Cl 10,61 % |

Das Acetylderivat des Cyan-o-Toluidins ist demnach analog zusammengesetzt, wie das des Cyananilins und hat die Formel:

$C_{34}H_{38}N_8O$,

das chlorwasserstoffsaure Salz ist:

$C_{34}H_{38}N_8O$, 2 HCl.

Alle Eigenschaften, sowohl der p- wie der o-Verbindung, gleichen vollkommen denen des Cyananilinderivates.

### Einwirkung von Benzoylchlorid auf Cyan-o- und p-Toluidin.

Die Versuche wurden genau in derselben Weise vorgenommen, wie beim Cyananilin. Die erhaltenen Produkte waren dem aus Cyananilin gewonnenen Derivat in Aussehen und Eigenschaften ganz analog.

## Einwirkung von Cyan auf p-Anisidin.

Die grosse Ähnlichkeit des Anilins mit Anisidin und Phenetidin liess voraussehen, dass auch im Verhalten dieser Körper gegen Cyan analoge Erscheinungen zu beobachten wären wie beim Anilin.

p-Anisidin wurde in Alkohol gelöst und wenig Wasser zugegeben. In diese Lösung wurde ein kräftiger Strom von Cyan geleitet. Die Lösung färbte sich zunächst gelb, dann dunkelbraun und schliesslich fiel ein gelber Niederschlag aus, der sich nach längerem Stehen im geschlossenen Gefäss noch bedeutend vermehrte.

Dieser erste Versuch wurde im Reagenzglas vorgenommen. Da das Reaktionsprodukt in verhältnismässig guter Ausbeute ausfiel, wurde ein zweiter Versuch angesetzt, bei dem von mehr Anisidin ausgegangen wurde. Dieser führte zu keinem so guten Resultat, denn es fiel verhältnismässig viel weniger aus. Da sich dieselben Erscheinungen bei dem noch zu erwähnenden Phenetidin wiederholten, wurde es künftig unterlassen, Ansätze in grösserem Massstabe zu machen, es wurden vielmehr die Produkte nach und nach in Mengen von 1—2 g gewonnen.

Das erhaltene Produkt erwies sich als ein Gemisch zweier Substanzen, und da sein Aussehen darauf schliessen liess, dass hier ganz analoge Verhältnisse obwalteten, wie bei dem Anilin und den Toluidinen, so wurde ganz in derselben Weise verfahren, wie es Hofmann bei diesen Körpern beschreibt. Das Gemenge wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei ein Teil sich löste, der andere sich intensiv rot färbte. Die schwefelsaure Lösung wurde nach dem Filtrieren mit Ammoniak versetzt, wobei sich ein weisser flockiger Körper abschied, der mit Wasser gewaschen und aus starkem Alkohol umkristallisiert wurde.

Das beim Behandeln mit Schwefelsäure zurückgebliebene rote Produkt wurde mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser wiederholt gewaschen, dann durch Behandeln mit Ammoniak in die ursprüngliche gelbe Verbindung zurückverwandelt und schliesslich aus ca. 60 prozentigem Alkohol umkristallisiert.

a. Das weisse Produkt.

Es kristallisiert aus Alkohol in prächtig silberglänzenden Blättchen. Dieselben zeigen ausserordentlich grosse Neigung sich beim Absaugen der Mutterlauge in festen Schichten auf dem Filter aufeinander zu legen und gleichen in ihrem Aussehen ganz dem Cyananilin.

Der gereinigte und getrocknete Körper wurde analisiert und gab hierbei folgende Resultate:

Stickstoffbestimmung:

0,0892 g gaben bei 13° Temp. und 748 mm Barometerstand und 14,2 ccm Stickstoff, entsprechend 18,51 % N.

Das Resultat der Analyse entspricht der dem Cyananilin analogen Zusammensetzung:

$$C_{16}H_{18}N_4O_2,$$

diese erfordert einen Gehalt von 18,79 % N.

Die Konstitutionsformel des Körpers ist also:

$$
\begin{array}{l}
C_6H_4(OCH_3) - NH - C = NH \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\; | \\
C_6H_4(OCH_3) - NH - C = NH.
\end{array}
$$

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt dem des Cyananilins sehr nahe und ist 207—209°. Auch die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen ganz denen des Cyananilins. Die Verbindung löst sich in Äther, kaltem Alkohol, kaltem Benzol, Chloroform und Aceton schwer, in kaltem Wasser, Petroläther und Ligroin gar nicht, dagegen leicht in heissem Alkohol, heissem Benzol, in Eisessig und Pyridin.

Der Körper bildet mit Säuren leicht lösliche Salze. Auch aus Eisessig fällt er nicht durch Wasser, sondern nur durch Alkalien wieder aus. Untersucht wurde das chlorwasserstoffsaure Salz. Es wird folgendermassen hergestellt:

Cyananisidin wird mit rauchender Chlorwasserstoffsäure im Porzellanmörser verrieben und das entstandene Salz durch Absaugen von der überschüssigen Säure getrennt. Das Salz wird in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung filtriert und das gleiche Volumen rauchender Salzsäure zugegeben. Hierauf scheidet sich das Salz in feinen weissen Nadeln ab, wird abfiltriert, mit Salzsäure und Äther gewaschen und im Exsiccator über Ätznatron getrocknet.

Die Chlorbestimmung ergab folgenden Wert:

0,1352 g gaben 0,1071 g Ag Cl entsprechend 19,2 % Cl.

Das Salz hat demnach die Zusammensetzung:

$$C_{16}H_{18}N_4O_2,\ 2\ HCl.$$

Diese Formel erfordert einen Gehalt von 19,67 % Cl.

Das Cyan-p-Anisidin ist also ebenso wie das Cyananilin und seine Homologen zweisäuriger Natur. Das chlorwasserstoffsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und starker Salzsäure:

b. Das gelbe Produkt:

Es kristallisiert aus Alkohol in feinen gelben Nadeln.

Die Stickstoffbestimmung erwies, dass das Produkt analog dem aus Anilin gewonnenen Cyantriphenylguanidin zusammengesetzt ist.

0,1488 g ergaben 21 ccm Stickstoff bei 13° Temp. und 747 mm Barometerstand, das entspricht 16,37 % N.

Die Formel des Körpers ist demnach:

$C_{24}H_{23}N_5O_3$.

Sie erfordert einen Gehalt von 16,32 % N.

Die Verbindung schmilzt bei 154° unter Aufschäumen.

Die Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln ist folgende: Der Körper löst sich in Äther, heissem Alkohol, Benzel, Aceton, Pyridin leicht, in Eisessig und Essigsäure leicht unter Satzbildung und starker Rotfärbung, in kaltem Alkohol und Benzol schwerer und in Petroläther und Ligroin so gut wie gar nicht.

Die Verbindung ist sehr stark basischer Natur und bildet nicht nur mit Mineralsäuren schwer lösliche, stark rotgefärbte Salze, sondern auch mit organischen Säuren, wie Essigsäure, Weinsäure und Oxalsäure.

Sie übertrifft in ihrer Basicität noch bei weitem das aus Anilin erhaltene Cyantriphenylguanidin, dem sie sonst in so vieler Beziehung analog ist.

## Einwirkung von Cyan auf o-Anisidin.

Es wurde ganz so gearbeitet wie beim p-Anisidin, und es entstand auch hier ein Gemisch von zwei Körpern, welches sich jedoch von dem beim p-Anisidin erhaltenen dadurch unterschied, dass es ein mehr seidenartig-stengliches Aussehen

hatte, während dieses mehr kristallinisch-körnig ist. Es liegt das daran, dass der aus p-Anisidin erhaltene weisse Körper breite tafelförmige Kriställchen bildet, während der weisse o-Körper in länglichen Prismen kristallisiert. Die Trennung und Reinigung beider Verbindungen erfolgte ganz wie beim p-Anisidin.

**Der weisse Körper.**

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes:

0,0789 g gaben bei 15° Temp. und 760 mm Barometerstand 12,8 ccm Stickstoff, entsprechend 19,00 % N.

Das Resultat entspricht der erwarteten Zusammensetzung

$C_{16}H_{18}N_4O_2$,

welche einen Gehalt von 18,79 % N fordert.

Das weisse Produkt entspricht also in seiner Zusammensetzung ganz dem Cyan-p-Anisidin und kann daher als Cyan-o-Anisidin bezeichnet werden. Auch in seinen Eigenschaften und seiner Löslichkeit gleicht es ganz dem Cyan-p-Anisidin. Der Smp. liegt zwischen 205 und 207°.

Untersucht wurde das chlorwasserstoffsaure Salz, welches ganz in derselben Weise hergestellt wurde wie das entsprechende Salz des Cyan-p-Anisidins.

Chlorbestimmung:

0,1308 g gaben 0,1052 g Ag Cl entsprechend 19,75 % Cl. Die Formel: $C_{16}H_{18}N_4O_2$, 2 HCl fordert 19,67 % Cl.

**Das gelbe Produkt.**

Es wurde neben dem Cyan-o-Anisidin nur in sehr geringer Menge erhalten, auch in der Mutterlauge blieb — abgesehen von schmierigen Produkten — nur sehr wenig zurück. Es scheint also hierin eine Verschiedenheit zwischen dem Verhalten von o- und p-Anisidin gegenüber Cyan vorzuliegen. Da die Ausbeute so gering war, konnte das Produkt nur qualitativ unter-

sucht werden, doch weisen alle Eigenschaften darauf hin, dass es analog dem aus p-Anisidin erhaltenen Körper zusammengesetzt ist und demnach die Formel

$$C_{24}H_{23}N_5O_3$$

hat. Der Schmelzpunkt liegt bei 152°. Es bildet mit Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure und Oxalsäure rote, schwerlösliche Salze. Die Löslichkeit ist ganz dieselbe wie beim p-Anisidinprodukt.

## Einwirkung von Cyan auf p-Phenetidin.

Salzsaures Phenetidin wurde fein zerrieben und mit einer ungefähr äquivalenten Menge einer Lösung von festem Ätzkali in absolutem Alkohol einige Zeit geschüttelt. Die freie Base ging hierbei in Lösung, während das Chlorkalium ausfiel und abfiltriert wurde. Durch die alkoholische Lösung wurde noch kurze Zeit Kohlensäure geleitet, um etwa vorhandenes freies Alkali auszufällen. Die Lösung wurde schliesslich mit etwas Wasser versetzt und, wie bei den Anisidinen beschrieben wurde, der Einwirkung von Cyan ausgesetzt. Es traten ganz die gleichen Erscheinungen ein, wie beim p-Anisidin.

Stickstoffbestimmung des weissen Produktes:

0,1026 g ergaben bei 17° Temp. und 756 mm Barometerstand 15,4 ccm Stickstoff entsprechend 17,32 % N.

Die Formel des Cyanphenetidins

$$\begin{array}{l} C_6H_4(OC_2H_5)-NH-C=NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4(OC_2H_5)-NH-C=NH \end{array}$$

fordert 17,18 % N.

Das Cyanphenetidin gleicht im Verhalten ganz dem Cyan-p-Anisidin. Der Schmelzpunkt liegt bei 208—210°.

### Die gelbe Verbindung.

Sie ist analog dem beim p-Anisidin erhaltenen Guanidinderivat zusammengesetzt.

Stickstoffbestimmung:

0,1520 g ergaben bei 754 mm Barometerstand und 16° Temp. 19,9 ccm, entsprechend 15,14 % N.

Verbrennung:

0,1914 g ergaben 0,4799 g $CO_2$ und 0,1161 g $H_2O$, entsprechend 68,38 % C und 6,74 % H.

Das Produkt hat also die Zusammensetzung:

$C_{27}H_{29}N_5O_3$.

Zusammenstellung:

| Aus der Formel berechnet: | Analytisch gefunden: |
|---|---|
| C: 68,79 % | 68,38 % |
| H: 6,15 % | 6,74 % |
| N: 14,86 % | 15,14 %. |

Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 139—141°.

Von den Salzen wurde zunächst das essigsaure untersucht. Dasselbe wurde dargestellt durch Auflösen der Verbindung in siedendem Eisessig und Erkaltenlassen unter Zusatz von ganz wenig Wasser. Der von der Essigsäure durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther befreite Niederschlag wurde über Ätznatron getrocknet.

Stickstoffbestimmung:

0,1103 g gaben bei 16° Temp. und 760 mm Barometerstand 12,5 ccm N, entsprechend 13,21 % Stickstoff.

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel:

$$C_{27}H_{29}N_5O_3,\ C_2H_4O_2 = C_{29}H_{33}N_5O_5,$$

welche einen Gehalt von 13,18 % N verlangt.

Das essigsaure Salz ist intensiv rot gefärbt und schmilzt bei 195—200° zu einer braunen Masse.

Das chlorwasserstoffsaure Salz wird durch Fällen einer ätherischen Lösung der freien Base mit verdünnter Salzsäure gewonnen. Es ist, wie alle Salze dieser Guanidinderivate, intensiv rot gefärbt.

Chlorbestimmung:

0,2334 g ergaben 0,0585 g Ag Cl entsprechend 6,20 % Cl.

Dieser Wert entspricht nahezu der Formel

$C_{27}H_{29}N_5O_3$, HCl.

Dieselbe erfordert zwar 6,99 % Cl, doch war bei dem geringen Chlorgehalt der Verbindung, die ausserdem in nicht allzugrosser Menge zur Verfügung stand, ein genaueres Resultat kaum zu erwarten.

Es ist eigentümlich, dass alle diese Guanidinderivate nur mit einem Molekül Säure reagieren, während man doch aus ihrer Zusammensetzung als Cyanamine auf eine dem Cyananilin analoge Zweisäurigkeit schliessen sollte. Dass die Existenz solcher Salze, die zwei Moleküle Säure enthalten, thatsächlich nicht ausgeschlossen ist, lehrt folgender Versuch: Das aus dem Phenetidin gewonnene Guanidinderivat wurde in Äther gelöst und trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es schied sich sofort das rote chlorwasserstoffsaure Salz ab. Als alles ausgefallen war, fand beim weiteren Einleiten von Chlorwasserstoff ein allmählicher Übergang der roten in eine tief schwarzviolette Farbe statt. Es schien also thatsächlich ein mehr Säure enthaltendes Salz gebildet zu sein. Dasselbe war aber so unbeständig, dass es schon beim Liegen an der Luft in das einsäurige rote Salz überzugehen begann. Mit Wasser fand diese Umwandlung sofort statt.

## Zersetzungsversuche zur Erzielung eines Oxanilidderivates.

Cyananilin giebt nach Hofmann [1]) beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure Oxanilid. Derselbe Körper entsteht nach Senf [2]) in besserer Ausbeute aus Cyananilin und salpetriger Säure in verdünnt essigsaurer Lösung.

Da das Cyanphenetidin nicht in allzugrosser Menge zur Verfügung stand und das Oxanilidderivat ja natürlich bei einem komplizierten Zersetzungsversuch nicht als einziges Produkt entstehen kann, wurde von Anfang an darauf verzichtet, es in so grossen Mengen herzustellen, um es eingehender zu untersuchen und seine Zusammensetzung durch Analysen festzustellen.

Das Oxanilidderivat des Phenetidins war nun noch nicht in der Litteratur beschrieben, und es war nicht gewiss, ob es überhaupt existenzfähig wäre. Es wurde daher zunächst auf einem einfacheren Wege aus Phenetidin direkt herzustellen versucht in der Hoffnung, auf diese Weise in besserer Ausbeute zu einem Produkt zu gelangen, dessen Zusammensetzung durch Analysen festgestellt und dessen Eigenschaften untersucht werden konnten. Würden diese Eigenschaften auch an dem aus dem Cyanphenetidin zu erhaltenden Produkt zu erkennen sein, so wäre in der That die Entstehung dieses Körpers aus dem Cyanphenetidin nachgewiesen.

Der soeben skizzierte Weg wurde thatsächlich eingeschlagen. Das Oxanilidderivat des Phenetidins wurde ganz in analoger Weise erhalten, wie das gewöhnliche Diphenyloxamid, nach der von Gerhardt [3]) angegebenen Methode.

[1]) Ann. 73, 180.
[2]) J. pr. 35, 529.
[3]) Ann. 60, 308.

Das in Wasser ziemlich leicht lösliche salzsaure Phenetidin wurde heiss gelöst und Oxalsäure zugegeben, wobei sofort das oxalsaure Phenetidin in schönen Kristallschuppen ausfiel. Es wurde abfiltriert, getrocknet und in einem Porzellantiegel im Sandbad erhitzt. Bei ungefähr 160° begann die Masse zu schmelzen, während sich schon von 120° an Wasserdämpfe entwickelten. Auch aus der geschmolzenen Masse entwichen noch bis 200° Gas und Dampfblasen. Als die Entwickelung so gut wie vorüber war, wurde nur noch kurze Zeit erhitzt und dann langsam erkalten gelassen. Die erhaltene feste Masse wurde mit kaltem 95 prozentigem Alkohol längere Zeit wiederholt durchgeschüttelt, wobei kleine weisse Kristalle zurückblieben, während die schmierigen Beimengungen sich lösten. Die erhaltene Verbindung wurde durch wiederholtes Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt.

Stickstoffbestimmung:

0,2027 g gaben bei 14° Temp. und 759 mm Barometerstand 15,3 ccm Stickstoff entsprechend 8,86 % N.

Der Körper ist demnach thatsächlich das dem Phenetidin entsprechende Oxanilidderivat von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} C_6H_4(OC_2H_5)NH - C = O \\ C_6H_4(OC_2H_5)NH - C = O \end{matrix} = C_{18}H_{20}N_2O_4.$$

Diese Formel verlangt einen Gehalt von 8,54 % N.

Das Oxanilidderivat des Phenetidins, welches vielleicht am besten als p-Di-äthoxyphenyloxamid bezeichnet wird, ist dem gewöhnlichen Diphenyloxamid sehr ähnlich.

Es ist in Wasser, Alkohol, Äther, Essigäther nur in sehr geringen Mengen, etwas leichter in heissem Benzol und noch leichter in heissem Eisessig löslich, aus dem es sich auch umkristallisieren lässt. Der Schmelzpunkt liegt bei 263—265°.

Nachdem auf diese Weise das Vorhandensein eines Oxanilidderivates des Phenetidins nachgewiesen und seine Eigenschaften untersucht waren, wurde versucht, dasselbe auch aus Cyanphenetidin zu gewinnen. Zunächst wurde der von Senf beim Cyananilin benutzte Weg eingeschlagen: Cyanphenetidin wurde in 50 prozentiger Essigsäure gelöst und in diese Lösung Natriumnitrit bis zur Sättigung mit salpetriger Säure eingetragen. Es schied sich hierbei ein flockiges Produkt ab. Dasselbe wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und aus Benzol und dann aus Eisessig umkristallisiert. Obwohl nur sehr wenig entstanden war, liess sich doch durch die Löslichkeitsverhältnisse, durch Vergleich der Kristallform unter dem Mikroskop und durch den Schmelzpunkt die Identität der entstandenen Verbindung mit dem aus oxalsauren Phenetidin erhaltenen Körper feststellen.

Nun wurde auch versucht, das Oxanilidderivat auf die von Hofmann beschriebene Weise zu erhalten. Cyanphenetidin wurde mit Salzsäure zur Trockene verdampft. Dem Rückstand wurde durch kaltes Wasser Chlorammon und salzsaures Phenetidin in grosser Menge entzogen, sodass nur sehr wenig zurückblieb. Aus diesen zurückbleibenden Produkten liessen sich durch heisses Benzol keine merklichen Mengen Oxanilidderivat entziehen. Es findet also hier sehr schnell eine Spaltung in Ammoniak und Phenetidin statt, ohne dass es gelänge, das Zwischenprodukt zu fassen. Bladin machte beim Cyan-p-Toluidin dieselben Erfahrungen, wo ebenfalls gleich eine tiefer gehende Spaltung stattfand.

### Zersetzungsversuche mit dem Guanidinderivat.

Nach Hofmann zersetzt sich das aus Anilin und Cyan gewonnene Cyantriphenylguanidin mit Salzsäure unter intermediärer Bildung von Diphenylparabansäure zu Anilin, Ammoniak, Oxalsäure und Kohlensäure. Das aus dem Phenetidin

gewonnene Guanidinderivat wurde ebenfalls mit Salzsäure erhitzt, bis das zunächst gebildete rote Salz verschwunden und die Lösung wieder klar und gelblich gefärbt war. Beim Erkalten schieden sich Kristalle ab. Dieselben wurden aus reiner Salzsäure umkristallisiert und erwiesen sich durch Schmelzpunkt und Chlorbestimmung als salzsaures Phenetidin (Schmelzpunkt 235°). Ausser diesem liess sich in der Lösung noch Ammoniak und Oxalsäure nachweisen, während ein Parabansäurederivat sich nicht fassen liess.

Die Diphenylparabansäure erhielt Hofmann durch längeres Erhitzen von Cyantriphenylguanidin mit verdünntem Alkohol unter Druck. Aus dem Phenetidinderivat wurde auf demselben Wege kein Parabansäurederivat erhalten. Auch alkoholische Salzsäure zersetzte bei 100° das Produkt noch nicht, während bei 150° Spaltung in Ammoniak, Phenetidin und Oxalsäure eingetreten war. Das Parabansäurederivat scheint demnach, wenn es überhaupt entsteht, bei dem Derivat des Phenetidins nur ganz vorübergehend aufzutreten.

## Einwirkung von Cyan auf α-Naphtylamin.

Wenn man α-Naphtylamin in alkoholischer Lösung mit Cyan behandelt, fallen unter Braunfärbung der Lösung rötlichbraune ölige Tropfen aus. Aus denselben lässt sich auf keine Weise ein reines Produkt isolieren. Versuche, bei denen in Lösungen von α-Naphtylamin in Benzol, Eisessig und Ligroin gearbeitet wurde, hatten ebenfalls keinen Erfolg.

## Einwirkung von Cyan auf β-Naphtylamin.

Es wurde sowohl die alkoholische, als auch die essigsaure Lösung mit Cyan gesättigt. Aus beiden Lösungen fielen

rotgefärbte Produkte aus, es erwies sich aber als am zweckmässigsten, in essigsaurer Lösung zu arbeiten. Das aus einer konzentrierten Lösung von β-Naphtylamin in starker Essigsäure erhaltene Produkt wurde abfiltriert, gewaschen und mit Ammoniak in die freie Base umgesetzt. Dieselbe war in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, wenn auch nur in Wasser ganz unlöslich. Da sie im übrigen einen einheitlichen Eindruck machte und nicht durch Nebenprodukte verunreinigt zu sein schien, wurde sie nach wiederholtem Waschen mit Alkohol und Äther analysiert.

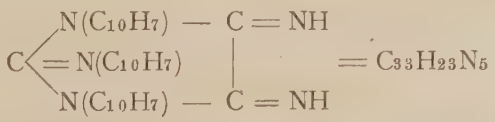
Stickstoffbestimmung:

0,0938 g gaben bei 12° Temp. und 744 mm Barometerstand 11,8 ccm N entsprechend 14,62 % N.

Verbrennung:

0,1840 g gaben 0,5282 g $CO_2$, nach vierstündigem Verbrennen im Sauerstoffstrom 0,5327 g $CO_2$ und 0,0873 g $H_2O$, entsprechend 78,6 beziehentlich 79,0 % C und 5,2 % H.

Die Analysen ergaben — was schon aus dem Aussehen und Verhalten der Verbindung vorherzusehen war — dass der Körper das dem β-Naphtylamin entsprechende Cyan-Guanidinderivat ist und demgemäss folgende Formel hat:




Diese Formel fordert folgende Prozentzahlen:

C: 80,9 %
H: 4,7 %
N: 14,3 %.

Bis auf den zu niedrigen Wert für Kohlenstoff stimmen die analytisch gefundenen Werte ziemlich gut mit diesen Zahlen

überein. Der zu niedrige Kohlenstoff-Wert erklärt sich aus der bei wiederholten Analysen beobachteten ausserordentlich grossen Schwerverbrennlichkeit der Verbindung, einer Eigenschaft, die sie mit fast allen Cyanaminen teilt, denn sie wurde schon von Hofmann bei seinen Untersuchungen über das Cyananilin beobachtet und auch bei der vorliegenden Arbeit wiederholt festgestellt.

Die Verbindung, die man als Cyantrinaphtylguanidin bezeichnen kann, ist gelb gefärbt und ähnelt in ihrem Aussehen sehr dem Cyantriphenylguanidin. Der Schmelzpunkt ist entsprechend der Anwesenheit von drei Naphtalinkernen im Molekül bedeutend höher als der des Cyantriphenylguanidins und liegt bei 225—226°. Mit Säuren bildet der Körper Salze, die intensiv rot gefärbt sind, sich aber leicht, meist schon durch Zugabe von viel Wasser dissoziieren. Durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure zerfällt das Cyantrinaphtylguanidin in Ammoniak, β-Naphtylamin und Oxalsäure.

Es gelang nicht, das normale Additionsprodukt Cyan-β-Naphtylamin neben dem Guanidinderivat aufzufinden, es scheint also entweder überhaupt nicht, oder doch nur in sehr geringer Menge zu entstehen.

## Einwirkung von Cyan auf Benzidin.

Wenn man Cyan in eine alkoholische Benzidinlösung leitet, so färbt sich dieselbe rot, und es fällt schliesslich ein amorpher roter Körper aus. Derselbe ist von Wittenstein[1]) zuerst untersucht worden und hat sich als ein Additionsprodukt von Cyan an Benzidin erwiesen von der Zusammensetzung:

$$\left[C_{12}H_8(NH_2)_2\right]_2 \left[CN\right]_2 = C_{26}H_{24}N_6.$$

[1]) B. 3, 723.

Wittenstein hat die Schwerlöslichkeit des Körpers in den meisten Lösungsmitteln und die leichte Zersetzlichkeit durch Säuren unter Zerlegung in Ammoniak, Benzidin und Oxalsäure festgestellt.

Ich hatte — anfangs ohne die Versuche Wittensteins zu kennen — das Cyanbenzidin ebenfalls hergestellt und analysiert. Die Analysen ergaben zwar die ausserordentlich schwere Verbrennlichkeit der Verbindung, führten aber zu denselben Resultaten, die Wittenstein angiebt.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Cyanbenzidins wurden näher studiert, als das bei Wittensteins Untersuchungen der Fall war und waren folgende: Der Körper löst sich in Äther, Alkohol, Benzol, Ligroin, Petroläther, Chloroform und Aceton sehr wenig, dagegen leicht in Eisessig, Pyridin und Anilin. Gut kristallinisch ist er aus keinem dieser Lösungsmittel zu erhalten, auch scheinen alle, in denen er leicht löslich ist, nicht ganz indifferent gegen ihn zu sein, denn es entstanden stets schmierige Nebenprodukte. Auch Versuche, ihn aus Alkohol im Einschlussrohr umzukristallisieren, führten zu keinem Ergebnis.

Merkwürdig ist beim Benzidin das völlige Fehlen der bei den Monaminen auftretenden Guanidinderivate. Der Grund liegt jedenfalls in der Unbeständigkeit der, wie sich voraussehen lässt, sehr komplizierten Verbindungen; ausserdem ist anzunehmen, dass die Verhältnisse beim Benzidin, als einem Diamin überhaupt wesentlich anders liegen.

## Einwirkung von Säuren auf Cyanbenzidin.

Mit Säuren bildet Cyanbenzidin zunächst unlösliche Salze, dieselben sind aber sehr unbeständig und lösen sich mit roter Farbe in den betreffenden Säuren auf, sobald man längere Zeit

tüchtig schüttelt. Hierbei beginnt schon der erwähnte Zerfall in Ammoniak, Benzidin und Oxalsäure. Wenn das Cyanbenzidin sehr gründlich gewaschen wurde, geht dieser Zerfall bedeutend langsamer von statten, als wenn man ein nur oberflächlich gereinigtes Produkt verwendet. Ein solches intensiv gereinigtes Cyanbenzidin scheint sogar ein ziemlich beständiges Salz zu bilden, aber beim Absaugen zersetzt sich auch dieses unter Schmierenbildung.

Infolge der leichten Zersetzlichkeit der Salze gelang es nicht, dieselben zu isolieren und zu untersuchen. Nur das Platindoppelsalz wurde nach längeren Versuchen so erhalten, dass es sich zur Analyse verwenden liess, wenn es auch jedenfalls nicht ganz rein war und infolge seines dunkel-amorphen Aussehens keinen allzu vertrauenerweckenden Eindruck machte.

Die verschiedenen Versuche, dieses Platinsalz herzustellen, sind so recht geeignet, die leichte Zersetzlichkeit des Cyanbenzidins mit Säuren zu beleuchten.

Wenn Cyanbenzidin mit Salzsäure durchgeschüttelt und nachdem sich alles aufgelöst hatte, mit Platinchlorid versetzt wurde, fiel ein Salz aus, dessen Glührückstand 23,4 % betrug. Wenn Cyanbenzidin in Alkohol suspendiert und ein Gemisch von Platinchlorid und Salzsäure zugegeben wurde, gab das erhaltene Salz einen Glührückstand von 17,6 %, und wenn endlich Cyanbenzidin und Platinchlorid mit Alkohol durchgeschüttelt und die Suspension vorsichtig mit Salzsäure versetzt wurde, betrug der Platinrückstand 15,8 %. Dieser Wert entspricht der Formel:

$$(C_{26}H_{24}N_6)_2,\ H_2PtCl_6,$$

welche einen Platingehalt von 15,6 % erfordert.

Die Versuche zeigen, dass das Cyanbenzidin durch Säuren sehr schnell zerlegt wird und zwar um so schneller, je länger es der Einwirkuug der freien Säure ausgesetzt ist, ehe es als

Platinsalz ausfällt und so dem zersetzenden Einfluss entzogen ist. In dieser Hinsicht liegen die Verhältnisse beim dritten und letzten Versuche am günstigsten.

Das Cyanbenzidin verhält sich, wie die Formel des Platinsalzes zeigt, als eine säurige Base. Es zeigt also auch in diesem Punkte keine Analogie mit dem Cyananilin, welches ja mit zwei Molekülen Säure reagiert, indessen ist ja auch bei den entschieden als mehrwertige Basen aufzufassenden Guanidinderivaten das ein Molekül Säure enthaltende Salz das beständigere.

## Zur Konstitution des Cyanbenzidins.

Wenn man einen Vergleich mit dem Cyananilin als Ausgangspunkt für die Aufstellung einer Konstitutionsformel wählen wollte, so kommt man zu ebensoviel Gründen die für, als Erscheinungen, die gegen eine dem Cyananilin analoge Konstitution sprechen.

Wenn das Cyanbenzidin dem Cyananilin analog zusammengesetzt wäre, würde es die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - NH_2 \\ | \\ C_6H_4 - NH - C = NH \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4 - NH - C = NH \\ C_6H_4 - NH_2 \end{array}$$

haben.

Für diese Formel spricht vor allen Dingen die Konstitution des Cyans $\begin{matrix} C = N \\ | \quad | \\ C - N \end{matrix}$ selbst, ferner dass es ganz unter den gleichen Bedingungen entsteht, wie das Cyananilin.

Dass das Cyanbenzidin in seiner ganzen Beschaffenheit als amorpher, unlöslicher, schwer schmelzbarer Körper, seiner ausserordentlich geringen Beständigkeit gegen Säuren so grundverschieden vom Cyananilin und seinen Homologen ist, alles das

sind Gründe, die gegen die angegebene Formel kaum ins Feld geführt werden können. Diese Eigenschaften sind zum grossen Teil in der chemischen Natur des Benzidins und dem jedenfalls sehr komplizierten Aufbau des Cyanbenzidinmoleküls begründet, wird doch gerade bei Benzidinderivaten so häufig die amorphe Beschaffenheit, die geringe Löslichkeit und der hohe Schmelzpunkt beobachtet.

Um über die Konstitution des Cyanbenzidins zu einer gewissen Klarheit zu kommen, wurden Versuche angestellt, durch Herstellung des Cyanbenzidins aus Benzidin und Oximidoäther den Beweis der obigen Formel zu liefern, wie es Senf [1]) für das Cyananilin gelungen war. Der Oximidoäther wurde nach der von Pinner [2]) angegebenen Vorschrift hergestellt. In die ätherische Lösung desselben wurde direkt Benzidin eingetragen und das Gemisch im Druckkolben auf 100° erhitzt. Der Äther färbte sich schon nach kurzer Zeit rot, ganz wie beim Behandeln von Cyanbenzidin mit diesem Lösungsmittel. Ausserdem hatte sich ein braunes unlösliches Produkt gebildet. Ausser aus der roten Farbe der ätherischen Lösung liess sich daher nicht auf eine Umsetzung in dem gewünschten Sinne schliessen. Eine derartige Umsetzung müsste nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\begin{array}{l} C_2H_5O-C=NH \\ \quad\quad\quad | \\ C_2H_5O-C=NH \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{array} = 2\,C_2H_5OH + \begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH-C=NH \\ C_6H_4NH-C=NH \\ C_6H_4NH_2 \end{array}$$

Es würde also Alkohol abgespalten werden müssen. Um den Nachweis einer solchen Abspaltung zu liefern, wurde sowohl

[1]) J. pr. 35, 514.
[2]) B. 11, 1481.

mit dem zum Auflösen des Oximidoäthers und des Benzidins verwandten, als auch mit dem bei der Umsetzung zugegen gewesenen Äther die Jodoformreaktion vorgenommen. Dieselbe ergab bei erstem so gut wie gar keine Jodoform, bei letzterem hingegen deutlich sichtbare Mengen.

Wenn auch das Auftreten der roten Farbe und die Abspaltung von Alkohol noch lange keinen vollgültigen Beweis für die thatsächliche Entstehung von Cyanbenzidin liefern können, so machen sie doch immerhin eine Umsetzung im Sinne obiger Gleichung wahrscheinlich. Der Versuch wurde nicht wiederholt, da ein günstigeres Resultat bei der Schwierigkeit, das Cyanbenzidin zu reinigen und durch geeignete Reaktionen zu erkennen, auch dann kaum zu erwarten war.

Ausser durch Umsetzung von Benzidin mit Oximidoäther wurde versucht, noch auf einem anderen Wege zum Cyanbenzidin zu gelangen, nämlich durch Entschwefelung von Rubeanwasserstoff bei Gegenwart von Benzidin, der analoge Versuch, wie er schon beim Anilin zum Zwecke der Darstellung von Cyananilin angestellt wurde.

Die Ausführung des Versuches war ganz dieselbe wie beim Cyananilin. Es wurde dabei ein rötlicher nur in Pyridin leicht mit roter Farbe löslicher Körper erhalten. Die Stickstoffbestimmung dieses allerdings nicht ganz reinen Produktes ergab einen Wert, der viel niedriger lag als der für Cyanbenzidin zu erwartende.

Es hatte also bei diesem Versuch eine Bildung von Cyanbenzidin entweder überhaupt nicht stattgefunden, was aber infolge der starken, nur in Pyridin auftretenden Rotfärbung nicht sehr wahrscheinlich war, oder es hatte eine Nebenwirkung stattgefunden, die zur Bildung eines schwefel- oder sauerstoffhaltigen Produktes von viel geringerem Stickstoffgehalte geführt hatte.

Da diese Versuche synthetischer Natur so wenig befriedigende Resultate lieferten, wurde versucht, durch Spaltung des Cyanbenzidins zu leichter untersuchbaren Verbindungen zu kommen, die einen Rückschluss auf die Konstitution des Cyanbenzidins zulassen könnten.

## Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf Cyanbenzidin.

Die leichte Zersetzlichkeit des Cyanbenzidins durch Säuren legte die Frage nahe, wie sich die Verbindung gegen Alkalien verhalten würde und ob eine ähnliche Spaltung in Benzidin, Oxalsäure und Ammoniak eintreten würde wie bei Einwirkung von Säuren.

Es wurde daher das Cyanbenzidin in verdünnter Natronlauge gekocht. Die vorher rote Verbindung wurde dabei allmählich heller und schliesslich nach 2—3 Stunden ganz weiss. Während des ganzen Prozesses fand eine fortgesetzte, allerdings sehr schwache Abspaltung von Ammoniak statt. Als die erwähnte Weissfärbung erreicht war, wurde die heisse Natronlauge abfiltriert. Aus dem Filtrate schieden sich beim Erkalten feine weisse Kristalle aus, die sich durch ihre Leichtlöslichkeit in heissem und ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, durch die Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Salzes und durch den Schmelzpunkt als Benzidin erwiesen. Ausserdem enthielt die Lösung geringe Mengen Oxalsäure. Ausser diesen in der Natronlauge mehr oder weniger löslichen Körpern blieb noch ein unlösliches Produkt zurück. Dasselbe war entschieden kein Cyanbenzidin, sondern, wie es schien, ein Gemenge von durch Zersetzung desselben erhaltenen Produkten. Aus demselben liess sich durch Auskochen mit Toluol ein weisser kristallinischer Körper entziehen. Derselbe kristallisierte beim Erkalten aus dem

Toluol aus und schien ganz rein zu sein. Der Schmelzpunkt lag bei 200°.

Stickstoffbestimmung:

0,1492 g ergaben bei 753 mm Barometerstand und 20° Temp. 32 ccm N, entsprechend 24,30 % N.

Verbrennung:

0,1637 g ergaben 0,4295 g $CO_2$ und 0,0882 g $H_2O$ entsprechend 71,55 % C und 5,99 % H.

Auf Grund dieser Zusammensetzung lässt sich verhältnismässig gut die Formel:

$$C_{14}H_{12}N_4$$

berechnen. Die Übereinstimmung ist folgende:

| Theorie: | | Analyse: |
|---|---|---|
| C: | 71,19 | 71,55 |
| H: | 5,08 | 5,99 |
| N: | 23,73 | 24,30. |

Einen Körper von der angegebenen Konstitution könnte man sich dadurch entstanden denken, dass von dem Cyanbenzidin ein Molekül Benzidin abgespalten wird, während der Rest einer weiteren Spaltung nicht oder nur langsam unterliegt und als Körper von obiger Zusammensetzung zurückbleibt. Eine derartige Reaktion würde nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\underset{\text{Cyanbenzidin}}{C_{26}H_{24}N_6} = \underset{\text{neuer Körper}}{C_{14}H_{12}N_4} + \underset{\text{Benzidin.}}{C_{12}H_{12}N_2}$$

Der weisse Körper wäre demnach als Dicyanbenzidin aufzufassen.

Zur Ergänzung und Bestätigung der noch nicht gut stimmenden Analysen, sowie zur weiteren Untersuchung des jedenfalls sehr interessanten Zersetzungsvorganges, wurden verschiedene Versuche zur Darstellung einer etwas grösseren Menge

der Verbindung gemacht, merkwürdigerweise gelang es aber nicht, das Produkt in annehmbarer Ausbeute wiederzubekommen. Nur verschwindend kleine Spuren liessen sich fast stets aus dem Gemisch ausziehen, aber diese waren zu jeder weiteren Untersuchung völlig unzureichend.

Es wurden daher Versuche gemacht, noch auf anderem Wege zu dem Körper zu gelangen; so wurde Cyanbenzidin mit ganz starker und mit ganz schwacher Natronlauge und Kalilauge sowie mit einem Gemisch beider längere oder kürzere Zeit behandelt. Auch mit alkoholischer Kalilauge, mit Ammoniak und mit schwach saurem oder alkalischem Wasser wurde gearbeitet, doch führten alle diese Arbeitsweisen nur schwieriger oder leichter zu Benzidin, Ammoniak und Oxalsäure, sowie zu einem festen Rückstande, dem sich aber kein Dicyanbenzidin entziehen liess.

Als thatsächliches Ergebnis des Zersetzungsversuches mit Natronlauge lässt sich daher nur folgendes angeben:

Bei der Einwirkung von Natronlauge auf Cyanbenzidin wird dasselbe verhältnismässig schwer gespalten in Benzidin neben wenig Ammoniak und Oxalsäure. Ausserdem entsteht ein Gemenge verschiedener Substanzen, von denen unter besonders günstigen Umständen einmal eine in grösserer Menge auftreten kann und dann wahrscheinlich unter nur teilweiser Abspaltung von Benzidin aus Cyanbenzidin entsteht.

Versuche das Cyanbenzidin durch Einwirkung von Phenylhydrazin, Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid, Brom, Jod und unterchloriger Säure näher zu charakterisieren, scheiterten an der Unreinheit und Unlöslichkeit der entstehenden Produkte.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Cyanbenzidin in essigsaurer Lösung wurde ein Körper erhalten, der bei der Analyse 18,1 % N, 52,1 % C und 4,6 % H ergab. Auf diese Zusammensetzung stimmt ziemlich gut die Formel $C_{26}H_{24}N_8O_{10}$

(N: 18,4 %, C 51,3 %, H: 4,0 %), welche eine starke Aufnahme von Sauerstoff wahrscheinlich macht. Auch dieser Körper war so wenig löslich, dass von einer Reinigung und näheren Untersuchung abgesehen werden musste.

## Einwirkung von Cyan auf Diphenylin und Tolidin.

Beide Körper geben in alkoholischer Lösung mit Cyan ebenfalls rot gefärbte Verbindungen. Dieselben waren aber durch harzige Nebenprodukte verunreinigt, so dass sich eine Reinigung und Untersuchung bei der Schwerlöslichkeit der Cyanadditionsprodukte dieser Reihe unmöglich machte.

## Einwirkung von Cyan auf Dianisidin.

Dianisidin wurde ebenfalls in alkoholischer Lösung der Einwirkung von Cyan ausgesetzt. Die Lösung färbte sich rot, und es fiel beim längeren Stehen der gesättigten Lösung ein dem Cyanbenzidin ähnlicher roter Körper aus. Derselbe wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gründlich gewaschen, getrocknet und analysiert.

Stickstoffbestimmung:

0,1285 g gaben bei 21° Temp. und 761 mm Barometerstand 17,7 ccm Stickstoff, entsprechend 15,70 % N.

Verbrennung:

0,1294 g gaben 0,3006 g $CO_2$ und nach sehr langem Glühen im Sauerstoffstrom 0,3064 g $CO_2$ und 0,0752 g $H_2O$ entsprechend 63,43 bez. 64,58 % C und 6,45 % H

Die Analysen stimmen bis auf den immer noch zu niedrigen Kohlenstoffgehalt auf die Zusammensetzung:

$$(C_{14}H_{16}N_2O_2)_2 \ (CN)_2 = C_{30}H_{32}N_6O_4.$$

Zusammenstellung:

| Theorie: | Analyse: |
|---|---|
| C: 66,67 % | 64,58 % |
| H: 5,93 % | 6,45 % |
| N: 15,56 % | 15,70 %. |

Das Verhalten des Cyandianisidins gleicht ganz dem des Cyanbenzidins.

## Einwirkung von Cyan auf Phenylendiamine.

Bladin[1]) liess Cyan auf o-Diamine wirken und hielt dabei Verbindungen stark basischer Natur von der Zusammensetzung

$$1 \text{ Diamin} + 1 (CN)_2.$$

Zur Vervollständigung dieser Versuche liess ich Cyan auf p-Phenylendiamin einwirken.

Die alkoholische Lösung färbte sich hierbei dunkelrot, und nachdem sie einige Zeit gestanden hatte, schied sich ein amorpher, roter, dem Cyanbenzidin ähnlicher Körper aus.

Die Analysen desselben ergaben stets Werte für C, die hinter den erwarteten ziemlich weit zurückblieben, aber doch ebenso wie die Werte für H und N auf die dem Cyanbenzidin analoge Zusammensetzung:

$$\left[C_6H_4(NH_2)_2\right]_2 (CN)_2 = C_{14}H_{16}N_6$$

am besten passten.

Stickstoffbestimmung:

0,0610 g ergaben bei 21° Temp. und 758 mm Barometerstand 16,8 ccm N entsprechend 31,26 % N.

---

[1]) B. 18, 666.

Verbrennung:

0,1535 g ergaben die nach längerem Glühen im Sauerstoffstrom noch steigende Menge Kohlensäure von 0,3425 g und 0,0885 g $H_2O$, entsprechend 60,85 % C und 6,40 % H.

Zusammenstellung:

| | Theorie: | Analyse: |
|---|---|---|
| C: | 62,69 | 60,85 |
| H: | 5,97 | 6,40 |
| N: | 31,34 | 31,26. |

Die Löslichkeit des Cyan-p-Phenylendiamins ist folgende: Es ist unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, Petroläther, in geringen Spuren löslich in absolutem Alkohol, Benzol, Aceton, etwas besser in Amylalkohol und leicht in Pyridin, Eisessig und Essigsäure.

In konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure ist das Cyan-p-Phenylendiamin leicht mit roter Farbe löslich. Beim Kochen tritt Entfärbung unter Abspaltung von Ammoniak und Oxalsäure ein.

## Die Einwirkung von Cyan auf Dimethyl-p-Phenylendiamin und auf p-Amidophenol

führte zu Produkten, die, jedenfalls in Folge von nebenher gehenden Oxydationswirkungen, zur Untersuchung nicht geeignet waren.

Bei den Untersuchungen über die Cyanadditionsprodukte des Benzidins und seiner Homologen wurde auch ein Versuch über das Verhalten des isomeren Hydrazobenzols gegen Cyan gemacht, es fand aber, wie bei der Abwesenheit von $NH_2$-Gruppen zu erwarten war, überhaupt keine Einwirkung statt.

# Theoretische Folgerungen.

Bei allen Versuchen, die angestellt wurden, zeigte sich, dass Cyan auf Amine, die die $NH_2$-Gruppe enthalten, also primär sind, leicht einwirkt. Es wurde keine Verbindung basischer Natur gefunden, die bei Anwesenheit dieser an C gebundenen Gruppe gegen Cyan ganz indifferent wäre, und selbst Amidosäuren bilden ja, wie Griess gezeigt hat, mit Cyan Additionsprodukte. Die Art der Einwirkung ist bei den verschiedenen Körpern natürlich verschieden, und bei einer Anzahl entstehen, wie im Vorstehenden gezeigt wurde, Verbindungen, die so mit Nebenprodukten verunreinigt sind, dass eine Isolierung unmöglich ist. In erhöhtem Maasse ist das natürlich bei komplizierteren und leichter zersetzlichen Verbindungen der Fall. Es scheint auch, als wenn in dieser Beziehung die Verhältnisse bei Orthoverbindungen ungünstiger lägen, als bei anderen, insbesondere Paraverbindungen.

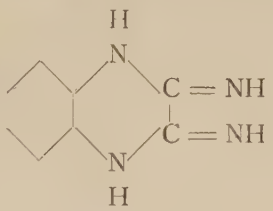
Für das Verhalten der Amine zu Cyan ist von einschneidender Bedeutung, ob es Mono- oder Diamine sind und ob sie einen einfachen oder zusammengesetzten Benzolring enthalten.

Ein unter sich ganz analoges Verhalten zeigen die einfacheren Monamine, das heisst das Anilin und seine Homologen, wenigstens wenn nur $CH_3$-Gruppen oder Methoxyl oder Äthoxyl in den Ring eingetreten sind. Sie bilden dann ganz analog wesentlich zwei Produkte, ein normales Additionsprodukt:

$$2\ \text{Amin} + 1\ (CN)_2$$

und ein kompliziertes Guanidinderivat. Auf die Eigenschaften der resultierenden Körper sind die Verschiedenheiten der Ausgangs-Amine ohne wesentlichen Einfluss, nur bei den Guanidinderivaten kommen Schwankungen in der Basicität zum Ausdruck.

Bei den Diaminen kommt es augenscheinlich darauf an, wie weit die beiden Amidogruppen am Ringe von einander entfernt sind Wenn sie sich nahe stehen, das heisst, wenn sie orthoständig sind, tritt — wie Bladin gezeigt hat — ein Amin mit einem $(CN)_2$ unter Ringschliessung, also jedenfalls unter Bildung eines komplizierten Piperazinderivates zusammen. So bildet o-Phenylendiamin mit Cyan Cyan-o-Phenylendiamin:




Eine ähnliche Ringschliessung kann nun bei den Diaminen, bei welchen die Amidgruppen weiter von einander entfernt sind, also beim p-Phenylendiamin und beim Benzidin und seinen Homologen augenscheinlich nicht mehr stattfinden, da so grosse Ringkomplexe nicht beständig sein würden. Es findet also bei diesen Verbindungen eine Addition nach dem Schema:

$$2 \text{ Amin} + 1 (CN)_2$$

statt und die entstehenden Verbindungen sind von den Cyan-o-Diaminen grundverschieden. Dieser Gedanke erklärt es auch, warum das Cyan-p-Phenylendiamin in seinen Eigenschaften sich so dem Cyanbenzidin nähert.

Ganz indifferent gegen Cyan sind — wie Senf [1]) gezeigt

[1]) J. pr. 35, 529.

hat — Verbindungen mit =NH-Gruppen. Es geht das aufs neue daraus hervor, dass Cyan nicht mit Hydrazobenzol reagiert; man kann daher das Verhalten der aromatischen Aminbasen gegen Cyan gewissermassen den Unterscheidungsmerkmalen zwischen primären und sekundären Aminen anreihen.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich aber auch, dass nicht nur die beiden Klassen der primären und sekundären Amine unter sich in ihrem Verhalten zu Cyan grundverschieden sind, sondern, dass auch bei den primären Aminen in der Natur der entstehenden Cyanadditionsprodukte die Verschiedenheiten der einzelnen Arten scharf zum Ausdruck kommen. So verhalten sich die Anilinderivate anders als die Naphtylamine und diese wieder anders als die Diamine. Nur in der Klasse der letzteren treten bei Verbindungen, die sich chemisch ganz nahe stehen, je nach der Stellung der $NH_2$-Gruppen zu einander tiefergreifende Unterschiede zu Tage, wie sich bei dem verschiedenen Verhalten von o- und p-Phenylendiamin zeigt.

## Zusammenstellung der Ergebnisse der vorstehenden Arbeit.

Dass das Cyananilin in seiner Konstitution der von Senf aufgestellten Formel entspricht, ist auf's neue bestätigt durch seine Indifferenz gegen Orthoameisenäther und durch seine Bildung aus dem Thiamid der Oxalsäure, dem Rubeanwasserstoff. Das Cyananilin besitzt ebenso wie das Cyan-p-Toluidin und Cyan-o-Toluidin die Eigenschaft mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid komplizierte farbstoffartige Produkte zu bilden.

Dem Anilin ganz analog verhalten sich gegen Cyan die Anisidine und das p-Phenetidin. Die Additionsprodukte bilden auch, wenigstens für Phenetidin ist das nachgewiesen, mit salpetriger Säure die analogen Oxanilide wie das Anilin, während sie durch Einwirkung von anderen, stärkeren Säuren augenscheinlich schneller in Ammoniak, Anilin und Oxalsäure zerlegt werden, als Cyananilin.

Die dem Cyantriphenylguanidin entsprechenden Nebenprodukte treten auch bei diesen Aminen auf, nur sind sie, trotz ihres sonst ganz gleichen Verhaltens, stärker basisch; auch sie werden durch Säuren schneller und ohne nachweisliche Bildung von Zwischenprodukten zerlegt, als das beim Cyantriphenylguanidin der Fall ist.

Mit Naphtylaminen, besonders $\beta$-Naphtylaminen, bildet Cyan vorwiegend das Cyantrinaphtylguanidin, welches wiederum

weniger basisch ist als die Anisidine und dessen Salze sich leicht dissoziieren.

Das von Wittenstein entdeckte Cyanbenzidin erwies sich als sehr wenig zu einem eingehenderen Studium geeignet, da die Derivate desselben alle sehr schwer löslich und demgemäss auch schwer rein zu erhalten sind. Durch verdünnte Alkalien wird das Cyanbenzidin beim längeren Kochen allmählich gespalten. Es bilden sich dabei Benzidin, Ammoniak und Oxalsäure und wahrscheinlich Zwischenprodukte, die durch Abspaltung von Benzidin entstanden zu denken sind.

Analoge Verbindungen, wie mit Benzidin entstehen mit Dianisidin und p-Phenylendiamin, jedenfalls auch mit Diphenylin und Tolidin, nur waren diese letzteren nicht rein zu erhalten.

Die vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu *Dresden* ausgeführt.

Mit Freude ergreife ich die Gelegenheit, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Hofrat Professor *Dr. von Meyer*, für seinen freundlichen Rat und sein mir während meiner Studienzeit bewiesenes Wohlwollen herzlich zu danken.